

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

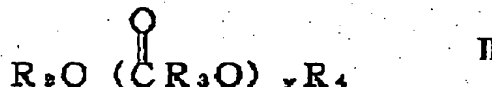
PUBLICATION NUMBER : 11130952
PUBLICATION DATE : 18-05-99



APPLICATION DATE : 27-10-97
APPLICATION NUMBER : 09311332

APPLICANT : DU PONT TORAY CO LTD;

INVENTOR : FURUTA YOKO;



INT.CL. : C08L 67/02 C08L 67/04 C08L 71/02
F16D 3/84 F16J 3/04

TITLE : RESINOUS FLEXIBLE BOOT



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a boot made proof against the production of abnormal sliding sound by using a thermoplastic polyester elastomer prepared by compounding a polyester block copolymer with a compound selected among a glycol, a lactone, an adipate and an unmodified polyolefin.

SOLUTION: There is provided a flexible boot molded from a thermoplastic polyester elastomer prepared by compounding 100 pts.wt. polyester block copolymer comprising a high-melting point crystalline polyester polymer segment and a low-melting point polymer segment with 0.01-20 pts.wt. at least one compound selected among compounds of formula I [e.g. poly(tetramethylene oxide) glycol, formula II (e.g. polycaprolactone) and formula III (e.g. polybutylene adipate) and an unmodified polyolefin having a number-average molecular weight of 10,000-500,000]. In the formulas, R₁, R₃, R₆ and R₇ are each a functional group derived by the removal of two hydrogen atoms from a 1-6C hydrocarbon compound; R₂, R₄, R₅ and R₈ are each a functional group derived by the removal of one hydrogen atom from a 1-20C hydrocarbon; and x, y and z are each an integer of 1-1,000.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-130952

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月18日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 67/02

C 0 8 L 67/02

67/04

67/04

71/02

71/02

F 1 6 D 3/84

F 1 6 D 3/84

Z

F 1 6 J 3/04

F 1 6 J 3/04

A

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平9-311332

(22) 出願日

平成9年(1997)10月27日

(71) 出願人 000219266

東レ・デュポン株式会社

東京都中央区日本橋本町1丁目5番6号

(72) 発明者 秋葉 和輝

愛知県名古屋市港区本星崎町字北3804番地の19 東レ・デュポン株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 宮内 理治

愛知県名古屋市港区本星崎町字北3804番地の19 東レ・デュポン株式会社名古屋事業場内

(74) 代理人 弁理士 香川 幹雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂製フレキシブルブーツ

(57) 【要約】

【課題】自在軸継手に装着され、該自在軸継手が高角度で屈曲・回転した場合でも異常摺動音を発生しない樹脂製フレキシブルブーツを提供する。

【解決手段】ポリエステルブロック共重合体にポリエーテルに下記一般式 (I)、(II)、(III) で表される化合物および、数平均分子量10000以上、50000以下の無変性ポリオレフィンから選ばれる、1種以上の化合物0.01~20重量部を配合してなる熱可塑性ポリエステルエラストマーを用いて成形した樹脂製フレキシブルブーツ。

【化1】

【化1】

HO (R₁O) .H (I)

$$\text{R}_1\text{O} \left(\overset{\text{O}}{\parallel} \text{CR}_2\text{O} \right) . \text{R}_3 \text{(II)}$$

$$\text{R}_1\text{O} \left(\overset{\text{O}}{\parallel} \text{CR}_4 \overset{\text{O}}{\parallel} \text{COR}_5\text{O} \right) . \text{R}_6 \text{(III)}$$

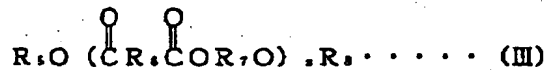
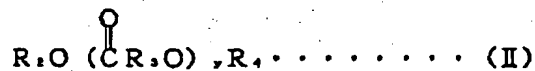
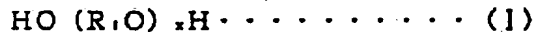
(上記式 (I)、(II)、(III) において、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅は炭素数1~6の炭化水素化合物から2水素を除いた官能基。R₆、R₇は水素、あるいは炭素数1~20の炭化水素化合物から1水素を除いた官能基。R₈は水素、あるいは炭素数1~20の炭化水素化合物から1水素を除いた官能基、あるいは上記R₇に1水酸基が結合した官能基。R₉は、水素、あるいは炭素数1~20の炭化水素化合物から1水素を除いた官能基、あるいは上記R₈に1水酸基が結合した官能基。x、y、zは、1~1000の整数を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 大口径部と小口径部を蛇腹部によって連結した形状を有する樹脂製フレキシブルブーツにおいて、該フレキシブルブーツを形成する樹脂が、ポリエステルブロック共重合体100重量部に対し、下記一般式(I)、(II)、(III)で表される化合物および、数平均分子量10000以上、50000以下の無変性ポリオレフィンから選ばれる、1種以上の化合物0.01~20重量部を配合してなる熱可塑性ポリエステルエラストマーであることを特徴とする樹脂製フレキシブルブーツ。

【化1】

【化1】



(上記式(I)、(II)、(III)において、 R_1 、 R_3 、 R_6 、 R_7 は炭素数1~6の炭化水素化合物から2水素を除いた官能基。 R_2 、 R_4 は水素、あるいは炭素数1~20の炭化水素化合物から1水素を除いた官能基。 R_5 は水素、あるいは炭素数1~20の炭化水素化合物から1水素を除いた官能基、あるいは上記 R_7 に1水酸基が結合した官能基。 R_8 は、水素、あるいは炭素数1~20の炭化水素化合物から1水素を除いた官能基、あるいは上記 R_6 に1水酸基が結合した官能基。 x 、 y 、 z は、1~1000の整数を表す。)

【請求項2】 一般式(I)で表される化合物が、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールである請求項1記載の樹脂製フレキシブルブーツ。

【請求項3】 一般式(II)で表される化合物が、ポリカプロラクトンである請求項1記載の樹脂製フレキシブルブーツ。

【請求項4】 一般式(III)で表される化合物が、ポリブチレンアジペートである請求項1記載の樹脂製フレキシブルブーツ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、防塵および、自在軸継手を潤滑するグリースの保持のため自在軸継手に装着されるフレキシブルブーツに関し、特に、熱可塑性ポリエステルエラストマーから成形されたフレキシブルブーツに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、自動車の等速ジョイントのような自在軸継手の防塵、グリース保持を目的としたフレキシブルブーツは、おもにクロロブレンゴムが用いられてきた。しかし、自動車の等速ジョイント用フレキシブルブーツとした場合、クロロブレンゴムは、繰り返し屈曲応力に対する耐久性が不足しており、長期間の使用によって亀裂が発生し、破損にいたることが問題となっている。また、耐寒性に劣るため、極寒冷地での使用時に硬化し、破損にいたることがある。さらに、機械的強度が小さいクロロブレンゴム製フレキシブルブーツでは、走行中飛び石などによる破損や、自動車の高速走行時のような高速回転時には、異常に膨張し、変形や他部品との干渉による破損などの問題が発生する。

【0003】このような問題点に対し、耐屈曲疲労性、耐寒性、機械的強度に優れた材料として、熱可塑性ポリエステルエラストマーによって成形されたフレキシブルブーツが提案され、実用化されている。

【0004】しかし、自在軸継手が高角度で屈曲、回転すると、熱可塑性ポリエステルエラストマーからなるフレキシブルブーツの蛇腹を形成する山部の隣り合う側面が強く接触し、異常な摺動音が発生することがある。

【0005】この摺動音の発生原因は、次のように考えられる。自在軸継手が屈曲したまま回転すると、フレキシブルブーツ蛇腹表面の滑りが悪い場合、接触した蛇腹表面同士が密着したまま回転し、蛇腹表面は、ずれるように変形する。回転が進むにつれてずれが大きくなるが、あるところで密着した表面が離れ、ずれが元に戻る。この繰り返しによって、蛇腹表面が周期的に変形し、さらに蛇腹の周期的な変形が周囲の空気の振動となって異常摺動音が発生する。

【0006】上記の摺動音発生原因から考えて、フレキシブルブーツ蛇腹表面の滑りをよくすることで異常摺動音を防ぐことができると考えられる。その方法として、実開平2-34829号公報に提案されているように、蛇腹表面の一部あるいは全部を粗面化することがあげられる。また、特開平6-117535号公報には、摩擦摩耗特性改良剤としてシリコン樹脂を含有した熱可塑性ポリエステルエラストマーを用いたフレキシブルブーツが提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、フレキシブルブーツ表面を粗面化する場合、長期間の使用によって表面が摩耗し、粗面状態が失われていくため摺動音抑制効果の持続性が不十分である。

【0008】また、シリコン樹脂を配合したポリエステルエラストマーを用いて成形されたフレキシブルブーツの場合、フレキシブルブーツ表面に滲出したシリコン樹脂によって蛇腹表面の滑りが良くなり異常摺動音は発生しにくくなる。

【0009】しかし、フレキシブルブーツ表面が水で濡

れた場合、水が介在する部分では蛇腹同士は直接接触せず、非常に摩擦係数が小さい。その状態で、自在継手軸が屈曲したまま回転していくと、蛇腹表面に介在する水は、蛇腹表面同士の接触面圧によって排除されるが、水がない部分は水が介在する部分に比べて相対的に滑りが悪いので、急激に摩擦抵抗力が発生し、蛇腹表面が急激に変形する。この変形が元に戻ることによって、蛇腹表面が濡れていない場合と同様に摺動音が発生する。このように蛇腹表面に水がある部分とない部分の滑りの差によって摺動音が発生する場合、シリコン樹脂を含有した熱可塑性ポリエステルエラストマーは、通常の熱可塑性ポリエステルエラストマーと差異がなく、シリコン樹脂含有熱可塑性ポリエステルエラストマーを用いた樹脂製フレキシブルブーツは摺動音抑制効果が不十分である。

【0010】また、蛇腹表面に水がある部分とない部分の滑りの差を小さくするため、シリコン樹脂を大量に配合する場合、ポリエステルエラストマーとシリコン樹脂の相容性が悪いので、フレキシブルブーツの成形時に層状剥離が発生し、その剥離に起因するブーツの破損が発生する問題もある。

【0011】本発明者らは、熱可塑性ポリエステルエラストマーを用いて成形したフレキシブルブーツが、本来の優れた耐久性、機械的強度を保持した上で、いかなる条件においても摺動音が発生しないことを目的として検討した結果、特定の熱可塑性ポリエステルエラストマーを用いて成形したフレキシブルブーツにおいて、上記の目標が達成されることを見だし、本発明に到達した。

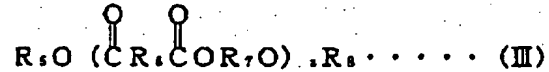
【0012】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、大口径部と小口径部を蛇腹部によって連結した形状を有する樹脂製フレキシブルブーツにおいて、該フレキシブルブーツを形成する樹脂が、ポリエステルブロック共重合体100重量部に対し、下記一般式(I)、(II)、(III)で表される化合物および、数平均分子量10000以上、50000以下の無変性ポリオレフィンから選ばれる、1種以上の化合物0.01~20重量部を配合してなる熱可塑性ポリエステルエラストマーであることを特徴とする樹脂製フレキシブルブーツである。

【0013】

【化2】

【化2】



(上記式(I)、(II)、(III)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_7 は炭素数1~6の炭化水素化合物から2水素を除いた官能基。 R_5 、 R_8 は水素、あるいは炭素数1から20の炭化水素化合物から1水素を除いた官能基。 R_6 は水素、あるいは炭素数1~20の炭化水素化合物から1水素を除いた官能基、あるいは上記 R_1 に1水酸基が結合した官能基。 R_8 は、水素、あるいは炭素数1~20の炭化水素化合物から1水素を除いた官能基、あるいは上記 R_2 に1水酸基が結合した官能基。
x、y、zは、1~1000の整数を表す。)

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。

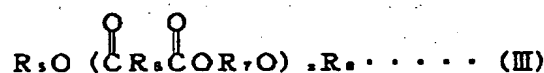
【0015】本発明の樹脂製フレキシブルブーツに用いられる熱可塑性ポリエステルエラストマーは、高融点結晶性ポリエステル重合体セグメント(a)と低融点重合体セグメント(b)からなるポリエステルブロック共重合体を主体とするものである。

【0016】本発明の樹脂製フレキシブルブーツに用いられる熱可塑性ポリエステルエラストマーを構成するポリエステルブロック共重合体の高融点結晶性ポリエステル重合体セグメント(a)は、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と脂肪族ジオールから形成されるポリエステルであり、好ましくはテレフタル酸および/またはジメチルテレフタレートと1,4-ブタンジオールから誘導されるポリブチレンテレフタレートであるが、この他に、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、あるいはこれらのエステル形成性誘導体などのジカルボン酸成分と、分子量300以下のジオール、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、デカメチレングリコールなどの脂肪族ジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメチロールなどの脂環式ジオール、ビス(p-ヒドロキシ)ジフェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4'-ジヒドロキシー-p-ターフェニル、4,4'-ジヒドロキシー-p-クオーターフェニルなどの芳香族ジオールなどから誘導されるポリエステル、あるいはこれらのジカルボン酸成分およびジオール成分を2種以上

併用した共重合ポリエステルであっても良い。また、アジピン酸やセバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸を共重合しても良い。さらに、3官能以上の多官能カルボン酸成分、多官能オキシ酸成分および多官能ヒドロキシ成分などを5モル%以下の範囲で共重合することも可能である。

【0017】本発明の樹脂製フレキシブルブーツに用いられる熱可塑性ポリエステルエラストマーを構成するポリエステルブロック共重合体の低融点重合体セグメント(b)は、脂肪族ポリエーテルおよび/または脂肪族ポリエステルである。脂肪族ポリエーテルとしては、ポリ(エチレンオキシド)グリコール、ポリ(プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ヘキサメチレンオキシド)グリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、ポリ(プロピレンオキシド)グリコールのエチレンオキシド付加重合体、エチレンオキシドとテトラヒドロフランの共重合体などが挙げられる。また、脂肪族ポリエステルとしては、ポリカプロラクトン、ポリε-カプロラクトン、ポリγ-ブチロラクトン、ポリブチレンアジペート、ポリエチレンアジペートなどが挙げられる。これらの脂肪族ポリエーテルおよび/または脂肪族ポリエス

【化3】



(R_1 、 R_3 、 R_6 、 R_7 は炭素数1~6の炭化水素化合物から2水素を除いた官能基。 R_2 、 R_4 は水素、あるいは炭素数1~20の炭化水素化合物から1水素を除いた官能基。 R_5 は水素、あるいは炭素数1~20の炭化水素化合物から1水素を除いた官能基、あるいは上記 R_1 に1水酸基が結合した官能基。 R_8 は、水素、あるいは炭素数1~20の炭化水素化合物から1水素を除いた官能基、あるいは上記 R_6 に1水酸基が結合した官能基。

x、y、zは、1~1000の整数を表す。)

上記式(I)で表される化合物としては、ポリ(エチレンオキシド)グリコール、ポリ(プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ペンタメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ヘキサメチレンオキシド)グリコールなどが具体例として挙げられるが、なかでもポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールが好ましい。

【0021】また、上記式(II)で表される化合物の例

テルのなかで、得られるポリエステルブロック共重合体の弾性特性からポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(プロピレンオキシド)グリコールのエチレンオキシド付加物、ポリカプロラクトン、ポリブチレンアジペート、ポリエチレンアジペートなどが好ましい。また、これらの低融点重合体セグメントの数平均分子量としては共重合された状態において300~6000程度であることが好ましい。

【0018】ポリエステルブロック共重合体における低融点重合体セグメント(b)の共重合量は、好ましくは10~80重量%、更に好ましくは15~75重量%である。

【0019】本発明の樹脂製フレキシブルブーツに用いられる熱可塑性ポリエステルエラストマーを構成する化合物は、上記のポリエステルブロック共重合体の他に、下記式(I)、(II)、(III)で表される化合物および数平均分子量10000以上、50000以下の無変性ポリオレフィン化合物から選ばれた1種以上の化合物である。

【0020】

【化3】

としては、ポリカプロラクトン、ポリε-カプロラクトン、ポリγ-ブチロラクトン、およびその末端封止化合物などが挙げられるが、なかでもポリカプロラクトンが好ましい。

【0022】さらに、上記式(III)で表される化合物の例としては、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペートなどが挙げられるが、なかでもポリブチレンアジペートが好ましい。

【0023】上記化合物式(I)~(III)中の繰り返し単位の数であるx、y、zは、1~1000の整数であるが、市場からの入手し易さから10~500が好ましい。

【0024】無変性ポリオレフィンとしては、数平均分子量10000以上、50000以下のポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレン共重合体などが挙げられるが、なかでも低密度ポリエチレンが好ましい。一方、無水マレイン酸やグリシジルメタクリレート

のような反応性の α 、 β 不飽和化合物を共重合した変性ポリオレフィン、ポリエステルブロック共重合体との相容性に優れるためポリエステルブロック共重合体に取り込まれやすく、摩擦摩耗特性の改良効果が著しく劣る。

【0025】これら上記式(I)～(IV)の化合物の配合量は、ポリエステルブロック共重合体100重量部に対し、0.01～20重量部、好ましくは0.2～10重量部である。これより少ない配合量では、この熱可塑性ポリエステルエラストマーを用いて成形した樹脂製フレキシブルブーツの異常摺動音を抑制できず、また、これより多い配合量では、熱可塑性ポリエステルエラストマーの強度が低下し、樹脂製フレキシブルブーツが破損しやすくなるため好ましくない。

【0026】本発明の樹脂製フレキシブルブーツに用いられる熱可塑性ポリエステルエラストマーの製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、ポリエステルブロック共重合体と、上記式(I)～(III)および無変性ポリオレフィンの化合物群から選ばれた1種以上の化合物をはじめとする添加剤を予め混合してスクリュウ型押出機へ供給し、熔融混練する方法、あるいは各原料を別々にスクリュウ型押出機へ供給し、熔融混練する方法があげられる。

【0027】また、本発明の樹脂製フレキシブルブーツに用いられる熱可塑性ポリエステルエラストマーには、本発明の目的を損なわない範囲で、公知の酸化防止剤、耐光剤、耐加水分解防止剤、カーボンブラック、顔料、染料などの着色剤、難燃剤などを任意に含有せしめることができる。

【0028】本発明の樹脂製フレキシブルブーツの製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、押出ブロー、射出ブロー、プレスブローなどのブロー成形法や射出成形法などがあげられる。

【0029】本発明の樹脂製フレキシブルブーツは、摩擦摩耗特性に優れた特定の熱可塑性ポリエステルエラストマーを用いることによって、該フレキシブルブーツが装着される自動車用等速ジョイントのような自在軸継手が、高角度で屈曲・回転した場合でも異常摺動音を発生しない。さらに、本発明の樹脂製フレキシブルブーツに用いられる熱可塑性ポリエステルエラストマーは本来の耐久性、機械的強度を有しており、樹脂製フレキシブルブーツとして優れた耐久性を示す。

【0030】

【作用】本発明の樹脂製フレキシブルブーツは、熱可塑性ポリエステルエラストマーに配合した上記化合物が蛇腹表面に滲出することによって、表面の摩擦係数を低下させ、蛇腹表面に水がない状態での摺動音を抑制する。さらに、滲出した化合物で覆われた蛇腹表面は、水との親和性が良く、蛇腹表面同士の接触面圧によって表面の水が完全に排除されることがなくなり、常に蛇腹表面に

水が介在した状態となる。したがって、フレキシブルブーツ表面が水で濡れた状態で自在継手軸が屈曲・回転した場合でも、蛇腹表面の摩擦抵抗力の急激な変化がなくなり摺動音が発生しなくなる。

【0031】

【実施例】以下に実施例によって本発明の効果を説明する。なお、実施例中の%および部とは、ことわりのない場合すべて重量基準である。

【0032】実施例1～8、比較例1～3

熱可塑性ポリエステルエラストマー(A-1)～(A-8)、(B-1)～(B-4)の製造
ポリブチレンテレフタレートをハードセグメントとし、ポリテトラメチレンオキシドグリコールをソフトセグメントとするポリエステルブロック共重合体(ハードセグメント/ソフトセグメント重量比=45/55)100部に対して、“イルガノックス”1010(チバガイギー製ヒンダードフェノール系酸化防止剤)0.5部、ジフェニルメタンジイソシアネート0.3部、カーボンブラック1部をヘンシェル・ミキサー中で混合した後、内径40mm、L/D=30の2軸押し出し機の供給口に供給し、シリンダーおよびダイスの設定温度を240℃、スクリュウ回転数130rpmで熔融混練をおこなった。ダイスからポリマを水中にストランド状で吐出し、カッティングをおこなってペレット化し熱可塑性ポリエステルエラストマー(B-1)を得た。

【0033】上記と同じポリエステルブロック共重合体100重量部に対して、“イルガノックス”1010(チバガイギー製ヒンダードフェノール系酸化防止剤)0.5部、ジフェニルメタンジイソシアネート0.3部、カーボンブラック1部をヘンシェル・ミキサー中で混合する際に、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール(PTMG)、ポリカプロラクトン(PCL)、ポリブチレンアジベート(PBA)、数分子量10000のポリエチレン(PE)をそれぞれ、表1に示す配合量で混合し、内径40mm、L/D=30の2軸押し出し機の供給口に供給し、シリンダーおよびダイスの設定温度を240℃、スクリュウ回転数130rpmで熔融混練をおこなった。ダイスからポリマを水中にストランド状で吐出し、カッティングをおこなってペレット化し、熱可塑性ポリエステルエラストマー(A-1)～(A-8)を得た。

【0034】また、同様に、ポリエステルブロック共重合体100部に対して、“イルガノックス”1010(チバガイギー製ヒンダードフェノール系酸化防止剤)0.5部、ジフェニルメタンジイソシアネート0.3部、カーボンブラック1部をヘンシェル・ミキサーで混合する際に、粘度10¹c s/25℃のシリコン樹脂(シリコン)、未加硫フッ素ゴム(フッ素ゴム)をそれぞれ、表1に示す配合量で混合し、内径40mm、L/D=30の2軸押し出し機の供給口に供給し、シリン

ダーおよびダイスの設定温度を240℃、スクリー回転数130rpmで熔融混練をおこなった。ダイスからポリマを水中にストランド状で吐出し、カッティングをおこなってペレット化し、熱可塑性ポリエステルエラストマー

トマー(B-2)～(B-4)を得た。

【0035】

【表1】

表1

| | 実施例 | | | | | | | | 比較例 | | | |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 熱可塑性ポリエステルエラストマー | A-1 | A-2 | A-3 | A-4 | A-5 | A-6 | A-7 | A-8 | B-1 | B-2 | B-3 | B-4 |
| ポリエステルブロック共重合体 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| イルガノックス1010 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| ジフェニルメタンジイソシアネート | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| カーボンブラック | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| PTMG | 0.5 | 1.0 | 5.0 | — | — | — | — | — | — | 2.5 | — | — |
| PCL | — | — | — | 1.0 | 3.0 | — | — | 2.0 | — | — | — | — |
| PBA | — | — | — | — | — | 2.0 | — | 2.0 | — | — | — | — |
| PE | — | — | — | — | — | — | 0.5 | — | — | — | — | — |
| シリコーン | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 2.0 | — |
| ブツネゴム | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1.0 |

得られた熱可塑性ポリエステルエラストマーの物性について、射出成形片を用いて下記の評価をおこなった。

【0036】表面硬度：JIS K7215に準拠し、デュロメーターDスケールで測定。

【0037】引張物性：JIS K7113に準拠し、2号試験片について測定。

【0038】メルトインデックス：ASTM D1238に準拠し、測定温度220℃、荷重2160gで測定。

【0039】また、熱可塑性ポリエステルエラストマーの耐屈曲疲労性は、プレス成形した厚さ2mm、幅20mmの試験片について、下記条件で試験をおこない、50万回の屈曲サイクル後の亀裂長さを測定した。

【0040】試験条件：

試験機：デマツチャ屈曲疲労試験機

試験温度：100℃

チャック間距離：25mm—5.6mm

屈曲サイクル：300回/分

この試験において、亀裂の発生が小さい方が耐久性に優れる。

【0041】得られた熱可塑性ポリエステルエラストマーを80℃で5時間熱風乾燥した後、プレスブロー成形機(オスバーガー社製SBE50/140型)を用い

て、シリンダー温度230℃、ノズル温度230℃、金型温度30℃の成形条件で、等速ジョイント用フレキシブルブーツを成形した。

【0042】このフレキシブルブーツを成形後24時間以上静置した後、等速ジョイントに装着し、ジョイント駆動時の作動音を騒音計を用いて測定した。測定は、フレキシブルブーツ表面に水がない状態と、水がある状態でおこなった。

【0043】作動音試験条件：

試験温度：23℃

試験回転速度：200rpm

作動角度：40°

騒音計までの距離：20cm

なお、ジョイントの作動角度0°でフレキシブルブーツの蛇腹同士が接触しない場合、ジョイント駆動時の作動音は約60dBである。

【0044】得られた熱可塑性ポリエステルエラストマーの物性および、その熱可塑性ポリエステルエラストマーを用いて成形したフレキシブルブーツの作動音試験結果を表2に示す。

【0045】

【表2】

表2

| | 実施例 | | | | | | | | 比較例 | | | |
|-------------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 熱可塑性ポリエステルエラストマー | A-1 | A-2 | A-3 | A-4 | A-5 | A-6 | A-7 | A-8 | B-1 | B-2 | B-3 | B-4 |
| 表面硬度 (デュロメーターD硬度) | 45 | 44 | 42 | 45 | 43 | 45 | 45 | 43 | 45 | 35 | 44 | 44 |
| 引張強さ (MPa) | 30 | 29 | 27 | 31 | 28 | 30 | 30 | 27 | 30 | 20 | 30 | 30 |
| 引張延伸率 (%) | 600 | 620 | 630 | 620 | 630 | 610 | 600 | 610 | 600 | 400 | 610 | 600 |
| メルトインデックス (g/10分) | 2.0 | 2.0 | 2.2 | 1.9 | 2.0 | 1.8 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 4.0 | 1.9 | 1.9 |
| 屈曲疲労試験 (亀裂長さ, mm) | 0 | 1 | 3 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | 20 | 1 | 1 |
| 作動音試験 (dB) | 表面水なし | | | | | | | | | | | |
| | 62 | 62 | 62 | 62 | 61 | 62 | 61 | 61 | 80 | 62 | 77 | 80 |
| 表面水有り | | | | | | | | | | | | |
| | 65 | 63 | 62 | 63 | 61 | 63 | 62 | 61 | 93 | 62 | 85 | 90 |

比較例1の熱可塑性ポリエステルエラストマーB-1を用いて成形したフレキシブルブーツは、表面に水がない場合、異常摺動音が発生した。さらに、表面に水がある場合、さらに異常摺動音が大きくなった。

【0046】実施例にある本発明のフレキシブルブーツは、いずれも作動音試験において、異常摺動音の発生はなかった。また、実施例の熱可塑性ポリエステルエラストマーは、引張強さや屈曲疲労試験において、比較例1の熱可塑性ポリエステルエラストマーとほぼ同等であり、機械的強度と耐久性の低下はない。

【0047】一方、比較例B-2のフレキシブルブーツは、異常な摺動音が発生することはないが、熱可塑性ポリエステルエラストマーB-2は、機械的強度や耐久性が実施例の熱可塑性ポリエステルエラストマーや、比較例1の熱可塑性ポリエステルエラストマーに比べて低下

している。また、比較例B-3、B-4に示すように、シリコーン樹脂やフッ素ゴムを添加した熱可塑性ポリエステルエラストマーでは摺動音の発生を抑制することができない。

【0048】

【発明の効果】本発明はポリエステルブロック共重合体に特定の化合物を配合した熱可塑性ポリエステルエラストマーを用いることによって、フレキシブルブーツが装着される自動車用等速ジョイントのような自在軸継手が、高角度で屈曲・回転した場合でも異常摺動音が発生しない樹脂製フレキシブルブーツを得ることができる。さらに、本発明の樹脂製フレキシブルブーツに用いられる熱可塑性ポリエステルエラストマーは本来の耐久性、機械的強度を有しており、樹脂製フレキシブルブーツとして優れた耐久性を示す。

フロントページの続き

(72)発明者 古田 洋子

愛知県名古屋市中本星崎町字北3804番地の19 東レ・デュポン株式会社名古屋事業場内

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 13 年 3 月 13 日 (2001. 3. 13)

【公開番号】特開平 11-130952

【公開日】平成 11 年 5 月 18 日 (1999. 5. 18)

【年通号数】公開特許公報 11-1310

【出願番号】特願平 9-311332

【国際特許分類第 7 版】

C08L 67/02

67/04

71/02

F16D 3/84

F16J 3/04

【F I】

C08L 67/02

67/04

71/02

F16D 3/84 Z

F16J 3/04 A

【手続補正書】

【提出日】平成 11 年 11 月 19 日 (1999. 11. 19)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 1

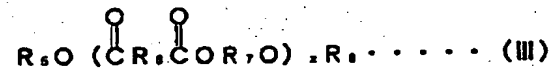
【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項 1】大口径部と小口径部を蛇腹部によって連結した形状を有する樹脂製フレキシブルブーツにおいて、該フレキシブルブーツを形成する樹脂が、ポリエステルブロック共重合体 100 重量部に対し、下記一般式

(I)、(II)、(III) で表される化合物および、数平均分子量 10000 以上、50000 以下の無変性ポリオレフィンから選ばれる、1 種以上の化合物を一般式 (I) の化合物の場合は 1.5 重量部を超えて 2.0 重量部まで、一般式 (II)、(III) の化合物または該無変性ポリオレフィンの場合は 0.01~2.0 重量部を配合してなる熱可塑性ポリエステルエラストマーであることを特徴とする樹脂製フレキシブルブーツ。

【化 1】



(上記式 (I)、(II)、(III)において、 R_1 、 R_3 、 R_6 、 R_7 は炭素数 1~6 の炭化水素化合物から 2 水素を除いた官能基。 R_2 、 R_4 は水素、あるいは炭素数 1~20 の炭化水素化合物から 1 水素を除いた官能基。 R_5 は水素、あるいは炭素数 1~20 の炭化水素化合物から 1 水素を除いた官能基、あるいは上記 R_1 に 1 水酸基が結合した官能基。 R_8 は、水素、あるいは炭素数 1~20 の炭化水素化合物から 1 水素を除いた官能基、あるいは上記 R_6 に 1 水酸基が結合した官能基。 x 、 y 、 z は、1~1000 の整数を表す。)

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、大口径部と小口径部を蛇腹部によって連結した形状を有する樹脂製フレキシブルブーツにおいて、該フレキシブルブ

ーツを形成する樹脂が、ポリエステルブロック共重合体100重量部に対し、下記一般式(I)、(II)、(III)で表される化合物および、数平均分子量10000以上、50000以下の無変性ポリオレフィンから選ばれる、1種以上の化合物を一般式(I)の化合物の場合は1.5重量部を超えて20重量部まで、一般式(II)、(III)の化合物または該無変性ポリオレフィンの場合は0.01~20重量部を配合してなる熱可塑性ポリエステルエラストマーであることを特徴とする樹脂製フレキシブルブーツである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】これら上記式(I)~(III)の化合物および無変性ポリオレフィンの配合量は、ポリエステルブロック共重合体100重量部に対し、一般式(I)の化合物の場合は1.5重量部を超えて20重量部まで、一般式(II)、(III)の化合物または無変性ポリオレフィンの場合は0.01~20重量部、好ましくは0.2~10重量部である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】実施例1~6、比較例1~4

熱可塑性ポリエステルエラストマー(A-1)~(A-6)、(B-1)~(B-4)の製造
ポリブチレンテレフタレートをハードセグメントとし、ポリテトラメチレンオキシドグリコールをソフトセグメントとするポリエステルブロック共重合体(ハードセグメント/ソフトセグメント重量比=45/55)100部に対して、"イルガノックス"1010(チバガイギー製ヒンダードフェノール系酸化防止剤)0.5部、ジフェニルメタンジイソシアネート0.3部、カーボンブラック1部をヘンシェル・ミキサー中で混合した後、内径40mm、L/D=30の2軸押し出し機の供給口に供給し、シリンダーおよびダイスの設定温度を240℃、スクリー回転数130rpmで溶融混練をおこなった。ダイスからポリマを水中にストランド状で吐出し、カッティングをおこなってペレット化し熱可塑性ポリエステルエラストマー(B-1)を得た。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】上記と同じポリエステルブロック共重合体100重量部に対して、"イルガノックス"1010(チバガイギー製ヒンダードフェノール系酸化防止剤)0.5部、ジフェニルメタンジイソシアネート0.3部、カーボンブラック1部をヘンシェル・ミキサー中で混合する際に、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール(PTMG)、ポリカプロラクトン(PCL)、ポリブチレンアジペート(PBA)、数分子量10000のポリエチレン(PE)をそれぞれ、表1に示す配合量で混合し、内径40mm、L/D=30の2軸押し出し機の供給口に供給し、シリンダーおよびダイスの設定温度を240℃、スクリー回転数130rpmで溶融混練をおこなった。ダイスからポリマを水中にストランド状で吐出し、カッティングをおこなってペレット化し、熱可塑性ポリエステルエラストマー(A-1)~(A-6)、(B-2)を得た。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】また、同様に、ポリエステルブロック共重合体100部に対して、"イルガノックス"1010(チバガイギー製ヒンダードフェノール系酸化防止剤)0.5部、ジフェニルメタンジイソシアネート0.3部、カーボンブラック1部をヘンシェル・ミキサーで混合する際に、粘度10¹cs/25℃のシリコーン樹脂(シリコーン)、未加硫フッ素ゴム(フッ素ゴム)をそれぞれ、表1に示す配合量で混合し、内径40mm、L/D=30の2軸押し出し機の供給口に供給し、シリンダーおよびダイスの設定温度を240℃、スクリー回転数130rpmで溶融混練をおこなった。ダイスからポリマを水中にストランド状で吐出し、カッティングをおこなってペレット化し、熱可塑性ポリエステルエラストマー(B-3)、(B-4)を得た。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】

【表1】

表1

| | 実施例 | | | | | | 比較例 | | | |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 熱可塑性ポリエステルエラストマー | A-1 | A-2 | A-3 | A-4 | A-5 | A-6 | B-1 | B-2 | B-3 | B-4 |
| ポリエステルブロック共重合体 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| イルガノックス1010 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| ジフェニルメタンジイソシアネート | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| カーボンブラック | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| PTMG | 5.0 | - | - | - | - | - | - | 25 | - | - |
| PCL | - | 1.0 | 3.0 | - | - | - | - | - | - | - |
| PBA | - | - | - | 2.0 | - | 2.0 | - | - | - | - |
| PE | - | - | - | - | 0.5 | - | - | - | - | - |
| シリコーン | - | - | - | - | - | - | - | - | 2.0 | - |
| フッ素ゴム | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1.0 |

得られた熱可塑性ポリエステルエラストマーの物性について、射出成形品を用いて下記の評価をおこなった。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正内容】

【0045】

【表2】

表2

| | 実施例 | | | | | | 比較例 | | | |
|-------------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 熱可塑性ポリエステルエラストマー | A-1 | A-2 | A-3 | A-4 | A-5 | A-6 | B-1 | B-2 | B-3 | B-4 |
| 表面硬度 (デュロメーターD硬度) | 42 | 45 | 43 | 45 | 45 | 43 | 45 | 35 | 44 | 44 |
| 引張破断強さ (MPa) | 27 | 31 | 28 | 30 | 30 | 27 | 30 | 20 | 30 | 30 |
| 引張破断伸び (%) | 630 | 620 | 630 | 610 | 600 | 610 | 600 | 400 | 610 | 600 |
| メルトインデックス (g/10分) | 2.2 | 1.9 | 2.0 | 1.8 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 4.0 | 1.9 | 1.9 |
| 屈曲疲労試験 (亀裂長さ、mm) | 3 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | 20 | 1 | 1 |
| 作動音試験 (dB) | 表面水なし | | | | | | 80 | 62 | 77 | 80 |
| | 表面水有り | | | | | | 93 | 62 | 85 | 90 |

比較例1の熱可塑性ポリエステルエラストマーB-1を用いて成形したフレキシブルブーツは、表面に水がない場合、異常摺動音が発生した。さらに、表面に水がある場合、さらに異常摺動音が大きくなった。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正内容】

【0047】一方、比較例2のフレキシブルブーツは、異常な摺動音が発生することはないが、比較例2の熱可塑性ポリエステルエラストマーB-2は、機械的強度や耐久性が実施例の熱可塑性ポリエステルエラストマーや、比較例1の熱可塑性ポリエステルエラストマーに比べて低下している。また、比較例3、4に示すように、シリコーン樹脂やフッ素ゴムを添加した熱可塑性ポリエステルエラストマーでは摺動音の発生を抑制することができない。